

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02052040 A**

(43) Date of publication of application: **21.02.90**

(51) Int. Cl. **B01J 20/02**  
**A23B 7/153**  
**B01D 53/02**

(21) Application number: **63201422**

(22) Date of filing: **11.08.88**

(71) Applicant: **SUMITOMO HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **TAKAHASHI KAZUYOSHI**  
**OCHI TOSHINORI**  
**YAMADA SHINICHI**

**(54) ETHYLENE ADSORBENT AND METHOD FOR  
KEEPING FRESHNESS OF PLANT**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To keep the freshness of a plant by preparing a cuprous salt supported ethylene adsorbent by immersing a porous carrier in a solution of a cupric salt and a reducing agent and using the same to remove ethylene generated from a plant.

**CONSTITUTION:** A water-soluble cupric salt and a reducing agent are dissolved in water and a porous carrier is quickly immersed in the prepared solution before the reducing reaction of copper is advanced or

the solution is sprayed to the porous carrier and, thereafter, the impregnated carrier is dried in an inert gaseous atmosphere to prepare a cuprous salt supported ethylene adsorbent. The amount of the copper salt fixed to the carrier is about 1-35wt.%. For example, after activated carbon or activated alumina is immersed in a 6% aqueous copper sulfate solution as a carrier, a 10% aqueous ferrous sulfate solution is added thereto to precipitate a ferrous salt to support the same by the carrier. The adsorbent thus obtained shows high ethylene removing capacity and can be used repeatedly.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-52040

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月21日

B 01 J 20/02  
A 23 B 7/153  
B 01 D 53/02

BCP C

6939-4G

Z

8516-4D

8515-4B

8515-4B

A 23 B 7/144

7/152

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 エチレン吸着剤及び植物の鮮度保持方法

⑰ 特 願 昭63-201422

⑱ 出 願 昭63(1988)8月11日

⑲ 発 明 者 高 橋 和 義 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会  
社平塚研究所内⑲ 発 明 者 越 智 敏 則 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会  
社平塚研究所内⑲ 発 明 者 山 田 慎 一 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会  
社平塚研究所内⑲ 出 願 人 住友重機械工業株式会 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
社

⑲ 復 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エチレン吸着剤及び植物の鮮度保持方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 第二銅塩、還元剤及び多孔質担体より調製  
された第一銅塩担持エチレン吸着剤。2. 第二銅塩、還元剤及び多孔質担体より調製  
された第一銅塩担持エチレン吸着剤を用いて  
植物から発生するエチレンを除去することを  
特徴とする植物の鮮度保持方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は青果物及び花卉等の植物の鮮度保持  
技術に関するものであって、さらに詳しくは貯  
蔵時に青果物又は花卉等の植物から発生するエ  
チレンを除去するのに適した吸着剤と、その吸  
着剤を使用した植物の鮮度保持方法に係る。

〔従来の技術とその問題点〕

収穫した青果物や花卉類の鮮度保持には、低  
温貯蔵、CA貯蔵(Controlled Atmosphere

Storage)、あるいはポリエチレン袋等を利用し  
た密閉包装などが一般に採用されている。

青果物及び花卉類は収穫後も酸素を取り入れ、  
体内に蓄えている有機物(澱粉、糖類、蛋白質、  
アミノ酸等)をエネルギー源に生命を維持し続  
け、代謝物として炭酸ガス、水、エチレン等を  
放出している。このうち、エチレンは青果物の  
過熟、老化を促進し、花卉類の開花や成長を促  
進する植物ホルモンである。従って、収穫後の  
青果物及び花卉類の鮮度を、貯蔵中ないしは流  
通過程でも保持するためには、これらから発生  
するエチレンを除去することが望ましい。

貯蔵中又は流通過程にある青果物及び花卉類  
の鮮度保持方法としては、これらから発生する  
エチレンを吸着剤で除去する方法と、酸化剤を  
使用して除去する方法が知られている。そして、  
この場合の吸着剤としては、活性炭、ゼオライ  
ト等の多孔性吸着剤が、また酸化剤としては、  
過マンガン酸カリウム又は二酸化塩素をゼオラ  
イト等に添着又は吸着させたものや臭素化合物

## 特開平2-52040 (2)

を活性炭に担持させたものが使用されている。しかしながら、青果物又は花卉類が貯蔵され、あるいは輸送のための包装されている状態の雰囲気は、一般に湿度が高く、炭酸ガス濃度も高い。このため、吸着剤を使用する方法では、共存する水分及び炭酸ガスの影響で、吸着剤に高いエチレン吸着能を望めない不利があり、さらに吸着されたエチレンが脱着する心配もあるので、この方法には十分なエチレン除去効果を期待することができない。一方、酸化剤を使用する方法について言えば、過マンガン酸カリウムはエチレン除去性能に優れているものの、毒物であるために取り扱い方によっては環境汚染源になり、その処分に問題がある。また二酸化塩素を使用する方法は、塩素ガスが青果物等に直接接触するので推奨できない。そしてまた、臭素酸塩等の臭素化合物を使用する方法も、発生する臭化水素の処理の点で問題がある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は青果物及び花卉等の植物から発生す

るエチレンの除去に、第二銅塩、還元剤及び多孔質担体から調製された第一銅塩担持エチレン吸着剤を使用する。

本発明のエチレン除去剤は、水溶性の第二銅塩(例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等のハライド塩、有機酸塩等、アンミン錯塩)と、還元剤(例えば、第一鉄塩、アスコビン酸、塩酸ヒドロキシアミン、硫酸ヒドラジン、シュウ酸、塩化第一スズ、金属銅、亜硫酸塩、亜硫酸、チオ硫酸塩、亜リン酸塩等)を、水その他の適当な溶媒に溶解させ、銅の還元反応が進行しないうちに、この溶液に多孔質担体をすばやく浸漬させるか、溶液を多孔質担体に噴霧した後、不活性ガス雰囲気中で乾燥することによって調製することができる。また、別法として、水溶性の第二銅塩を含む浸法又は噴霧法等によりまず多孔質担体に担持させた後、濾過等によって担体を取り出して乾燥した後、あるいは取り出すことなく、直接上記の如き還元剤の溶液に浸漬又は還元剤溶液を噴霧して第二銅塩を第一銅塩に還

元させ、その後不活性ガス雰囲気中で乾燥する方法を採用することもできる。あるいはまた、第二銅塩の水溶液に多孔質担体を予め浸漬した後、還元剤を添加して第一銅塩に還元させる方法を採っても差し支えない。

一般に第一銅塩は水あるいはその他の溶媒に不溶なので、これを含浸法等で多孔質担体に担持させることが困難である。ちなみに、塩化第一銅は高濃度の塩酸あるいはアンモニア溶液に溶解するが、これらの溶液を用いて第一銅塩を多孔質担体に担持させる場合には、腐食や取扱い上の問題がある。

これに対して本発明の吸着剤は水溶性の第二銅塩を使用し、これを還元剤で第一銅塩に変換させているため、多孔質担体に均一な分散状態で担持させることができる大きな特徴を備えている。

本発明で使用される多孔質担体には、活性炭等の炭素質多孔体、活性アルミナ、アルミナゾル等のアルミナ系担体、酸化チタン、ゼオライ

ト、白土(酸性白土、活性白土)、ペントナイトその他各種の天然産鉱物(アルミノケイ酸塩等)が使用でき、その形状は粉末、粒状、繊維状、ハニカム状等を任意に選ぶことができる。

担体は多孔質で比表面積が大きいものが好ましいが、特に限定されるものではなく、実用上は毒性がなく安価で、取り扱いが容易なものを選ぶのが適している。銅塩を担体に固定化させる量は、0.1～50重量%、好ましくは1～35重量%である。その量が少ないと十分な効果が得られず、また多過ぎてもその剤にはエチレン除去効果が向上しない。

本発明の吸着剤には、さらに耐水性、耐酸性を向上させる目的で、撥水剤、酸化防止剤等を担持させても差し支えない。

また、本発明のエチレン吸着剤を使用する場合の温度は低温ほど良いが、室温に於いても十分な効果を発揮する。

本発明のエチレン吸着剤は、例えば通気性の不織布、紙、布、ポリエチレン等の袋又は金網

## 特開平2-52040 (3)

等でできた適当な容器に充填し、これを青果物又は花卉類の梱包箱又は梱包袋に収めることによって、青果物又は花卉類の鮮度を保持することができる。また別法として、本発明のエチレン吸着剤を充填した1基またはそれ以上のスクラバーを利用して庫内のエチレンを除去することもできる。第1図はそうした態様のフローダイアグラムであって、貯蔵庫1内のガスをブロー2を介して除湿剤(活性アルミナ、ゼオライト、シリカゲル、活性炭等)3及び本発明のエチレン除去剤4が充填されているスクラバー5に導入してエチレンを除去し、スクラバーから出たガスを調湿器6で調湿後、貯蔵庫1内に戻すことによって、庫内でのエチレンの蓄積を防止している。この場合、スクラバーのエチレン除去能力は、庫内ガスを通過させることにより経時的に低下するので、再度使用したい場合には第1図に示すように乾燥した不活性ガス等を流通させることによってエチレン除去能力を回復させることができる。

活性アルミナ、酸化チタン、ペントナイトをそれぞれ浸漬した後、10%硫酸第一鉄水溶液を加えて、担体に第一銅塩を析出させて担持した。その後濾過してから窒素雰囲気下100℃で乾燥してエチレン吸着剤を調製した。

こうして得られた本発明のエチレン吸着剤0.5gを200mlのガラス製容器に採り、この容器にエチレン500ppmを含む空気を注入して室温に維持し、エチレン濃度の経時変化をガスクロマトグラフ法で分析した。エチレン濃度がほぼ安定する30分後のエチレン濃度を第1表に示した。また、試験終了後、窒素雰囲気下100℃に加熱してエチレン吸着剤を再生してから、同様に試験を行なった。この様にして3回繰り返した結果は、第1表の通りであった。比較のため、担体のみの場合についての結果も第1表に示した。

本発明のエチレン吸着剤は、還元剤をも担持しているため鮮度保持に有効な脱酸素剤としても機能する。これに加えて、ある種のCA貯蔵庫では酸素濃度を下げるためにLPG等の燃焼ガスを庫内に入れるが、この場合には一酸化炭素が混入する。しかし、本発明の吸着剤を使用すれば、この有害なCOも吸着除去することができる。

## 〔作 用〕

第一銅塩、還元剤及び多孔質担体からなる本発明のエチレン吸着剤は、青果物及び花卉類から発生し、これらを追熟老化させるエチレンを除去する能力が、担体のみの場合に比べて著しく優れている。これに加えて、本吸着剤は第一銅塩とエチレンとの弱い錯体生成を利用しているので、不活性ガスにさらすことによって容易に再生できるため、繰り返し使用できるという特徴を有している。

## 実施例1

6%の硫酸銅水溶液に、担体として活性炭、

第 1 表

担 体	銅担持の有無	エチレン濃度 (ppm)		
		1回目	2回目	3回目
活 性 炭	有	2	3	4
	担体のみ	121	125	123
活性アルミナ	有	1	1	2
	担体のみ	485	480	490
酸化チタン	有	3	3	5
	担体のみ	495	488	495
ペントナイト	有	2	5	3
	担体のみ	180	185	183

## 実施例2

6%の硫酸銅水溶液に、担体として活性炭及び活性アルミナをそれぞれ浸漬した後、濾過及び乾燥を行った。得られた硫酸銅担持の活性炭及び活性アルミナを10%の硫酸第一鉄水溶液又はアスコルビン酸水溶液に浸漬して、担体中の第二銅を第一銅に還元した。その後、担体を取り出し窒素雰囲気下、100℃で乾燥してエチレン吸着剤を調製した。

こうして得られた本発明のエチレン吸着剤について、実施例1と同様な試験を行った。その

## 特開平2-52040 (4)

結果を第2表に示す。

第 2 表		エチレン濃度(ppm)		
担体	還元剤の種類	1回目	2回目	3回目
活性炭	硫酸第一鉄	1	3	3
	アスコルビン酸	30	35	35
活性アルミナ	硫酸第一鉄	1	1	2
	アスコルビン酸	45	55	50

## 〔発明の効果〕

青果物等の鮮度保持に従来使用されている過マンガン酸カリウム含有エチレン除去剤は、非常に有害で、しかも取扱い難い過マンガン酸カリウムを多量に担体に担持させなければならない。エチレンとの反応によって過マンガン酸カリウムが消費されてしまうので再使用できないが、本発明のエチレン吸着剤はエチレンとの接触によって消費されてしまうことがない。本発明のエチレン除去剤はエチレンとの接触で漸次エチレン除去能力を失うが、乾燥した不活性ガスの流通下に置くか、僅かな加熱によって容易にエチレン除去能力を回復する。従って、

本発明のエチレン除去剤は反復使用することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

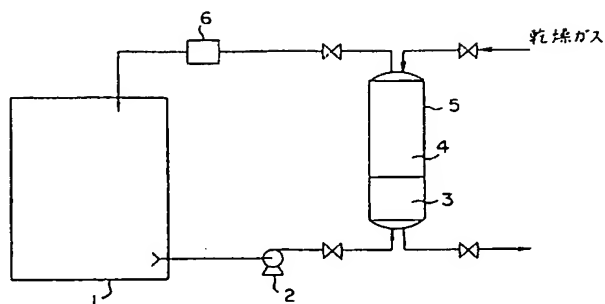
第1図は本発明のエチレン吸着剤が充填されたスクラバーを利用して青果物貯蔵庫内に発生するエチレンを除去する場合のブロックダイアグラムである。

- 1…貯蔵庫 2…ブロー 3…除湿剤床  
4…エチレン吸着剤床 5…スクラバー  
6…調湿器

特許出願人 住友重機械工業株式会社  
復代理人弁理士 佐田守雄 外1名



第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**